УДК 666.642.3

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОРИСТОЙ СТРОИТЕЛЬНОЙ КЕРАМИКИ

Ю.В. Селиванов, В.И. Верещагин, А.Д. Шильцина

Томский политехнический университет
E-mail: vver@tpu.ru

Изложены результаты разработки получения пористой строительной керамики по технологии поризации исходной сырьевой смеси и последующего закрепления пористой структуры обжигом. Приведены оптимальные составы смесей, показана структура, описаны свойства и фазовый состав пористой керамики из них.

Введение

Пористые строительные керамические материалы являются наиболее перспективными в качестве теплоизоляционных для современного строительства. Такие материалы устойчивы к разрушающему воздействию различных микроорганизмов, к действию коррозионных сред, не выделяют вредных веществ в процессе эксплуатации, являются негигроскопичными и несгораемыми [1].

Цель нашей работы – исследование процессов получения и свойств пористых строительных керамических материалов из масс на традиционной основе из смеси пластичного и непластичного сырья по технологии поризации исходной сырьевой смеси и последующего закрепления пористой структуры обжигом.

В связи с тем, что свойства пористой строительной керамики обеспечиваются свойствами твердой матрицы (перегородок между порами) и характером пористости, прежде всего, были проведены исследования по формированию свойств твердой матрицы пористой керамики и ее структуры.

Формирование свойств твердой матрицы пористой строительной керамики

При проведении исследований исходили из того, что свойства твердой матрицы пористой керамики формируются аналогично свойствам плотной керамики и определяются составом сырьевых масс и технологией изготовления. Поэтому компонентный состав масс подбирали так, чтобы при обжиге керамики из них обеспечивалось спекание и образование в черепке кристаллических фаз, способствующих повышению эксплуатационных свойств.

На основании анализа литературных данных приняли, что для получения хорошо спекающейся матрицы с необходимыми свойствами в смесях с глинистым сырьем наиболее целесообразно применять полевошпатсодержащее сырье, компоненты, содержащие оксид кальция, и стеклобой [2, 3].

В качестве глинистого сырья использовали вскрышные породы Изыхского угольного разреза (Хакасия), в качестве полевошпатсодержащего – отходы, получаемые при переработке пород на молибден на Сорском ГОКе (песок сорский), в качестве кальцийсодержащего – высококальциевый шлак и высококальциевую золу сухого отбора Абаканской ТЭЦ, в качестве плавня – бой стекла.

Выбранные виды сырья по своему составу (табл. 1) и свойствам предопределяют, на наш взгляд, возможность формирования матрицы пористой керамики с необходимыми свойствами.

Как показали ранее проведенные исследования, вскрышные породы, представляющие собой выветренные до состояния глин аргиллиты, имеют монтмориллонит-каолинитовый состав. После дробления и тонкого измельчения характеризуются хорошими пластическими свойствами (П = 19–29) и высокой связующей способностью, предполагающей достаточную структурную

Таблица 1. Химический состав сырьевых компонентов

Наименование сырья	Содержание оксидов, % мас.								
	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	ппп
[illegible]	61,26	16,45	0,31	4,76	4,82	1,41	0,43	0,32	9,18
Кварц-полевошпатовый сорский песок	62,05	15,94	0,58	4,18	4,72	2,01	4,27	3,25	2,39
Шлак ТЭЦ	50,69	8,09	–	8,94	27,51	3,50	0,27	0,2	0,8
Зола ТЭЦ	46,24	6,56	0,24	7,78	29,28, в т.ч. $CaO_{св}$ 8,0...9,5	5,28	0,51	0,24	1,44
Стеклобой	67,40	5,21	–	1,76	7,21	3,38	12,73	2,0	–

прочность поризованной сырьевой смеси. Образование муллитоподобной фазы и кристаллизация анортита, обеспечивающие после обжига при температуре 1100 °С прочность при сжатии плотноспеченных образцов в пределах 90…110 МПа [4], предполагают вероятность получения высокой прочности и для матрицы пористой керамики, а широкий интервал спекания (1100…1300 °С) при относительно небольшой усадке (2,1…3,2 %) предполагает вероятность сохранения высокой пористости керамики после обжига.

Кварц-полевошпатовый сорский песок, содержащий ортоклаз, альбит и анортит в качестве полевошпатовых минералов, обеспечивает плавнеобразующий эффект при температурах обжига 1050 °С и выше [4]. За счет формирования в процессе обжига муллитоподобной фазы и усиления кристаллизации анортита кварц-полевошпатовый сорский песок обеспечивает повышение эксплуатационных свойств плотной керамики [4]. Поэтому вполне вероятно, что и в смесях для пористой керамики кварц-полевошпатовый сорский песок обеспечит необходимые свойства ее твердой матрицы. Кроме того, аномальное значение усадки (расширение) образцов из кварц-полевошпатового сорского песка в пределах 0,6…0,8 % при температурах обжига 1050…1100 °С, связанное с полиморфными превращениями кварца [5], предполагает возможность сохранения высокой пористости керамики после обжига.

Высококальциевый шлак, сложенный в основном стеклофазой (80…90 %) ферроалюмосиликатного состава с примесью кристаллофазы из минералов кварца тридимита и волластонита, также способствует повышению прочности и морозостойкости плотной керамики и характеризуется отсутствием усадки [6]. В результате предполагается возможность его эффективного использования для формирования малоусадочной и прочной матрицы пористой керамики.

Выбор высококальциевой золы для применения в массах пористой керамики обусловлен следующим. При использовании высококальциевых зол сухого отбора в массах для изготовления кирпича установлено их благоприятное влияние на формирование при обжиге упрочняющих керамический черепок волластонита и анортита [7]. Кроме того, высококальциевая зола, содержащая оксид кальция (табл. 1), который при действии воды переходит в гидроксид, может быть использована как реакционноактивный компонент для поризации сырьевой смеси. За счет применения технологии селективного отбора зола может быть использована как готовый компонент без дополнительного помола.

Для экспериментальной оценки эффективности и определения количественного содержания выбранных компонентов в массах исследовали спекание образцов из них и формирование фазового состава в процессе обжига.

Спекание изучали на образцах-цилиндрах диаметром и высотой 25 мм, изготовленных полусухим способом. Прессование проводили при давлении 25 МПа.

Хорошая спекаемость керамики достигается при использовании в массах кварц-полевошпатового сорского песка и высококальциевого шлака при изменении количества плавня в них от 10 до 30 % (рис. 1). Керамика из масс с высококальциевой золой спекается менее активно. Причем, в случае применения кварц-полевошпатового сорского песка одинаковый спекающий эффект достигается при одновременном увеличении его количества в массах от 5 до 60 % и уменьшении количества стеклобоя от 30 до 10 %.

При использовании же высококальциевых компонентов существует оптимум их спекающего действия, соответственно равный 5…15 % для золы и 15…50 % для шлака в зависимости от количества стеклобоя (рис. 1), выше которого одинаковый спекающий эффект достигается при значительном расходе стеклобоя.

Проведенные рентгенофазовые исследования позволяют объяснить характер спекания глины с дополнительными компонентами. На рентгенограммах образцов из трехкомпонентных смесей глины со стеклобоем и дополнительным компонентом (кварц-полевошпатовым сорским песком или одним из высококальциевых компонентов) снижаются относительные интенсивности линий кварца, вносимого с глиной, линий альбита и нефелина, вносимых со стеклобоем (табл. 2). Увеличиваются же относительные интенсивности линий анортита и появляются линии муллитоподобной фазы, а в керамике с высококальциевыми компонентами, кроме того, – линии волластонита (табл. 2).

Вполне вероятно, что под влиянием плавня (стеклобоя), за счет вовлечения легкоплавких минералов (альбита и ортоклаза в кварц-полевошпатовом сорском песке и оксида кальция в высококальциевых компонентах), усиливается образование расплава. Интенсивное образование расплава сопровождается улучшением спекания керамики и формированием новых фаз. В этом процессе активное участие, кроме того, принимают кварц и глинистое вещество шихты, на что указывает снижение относительных интенсивностей линий кварца. Возможность ограниченного количества оксида

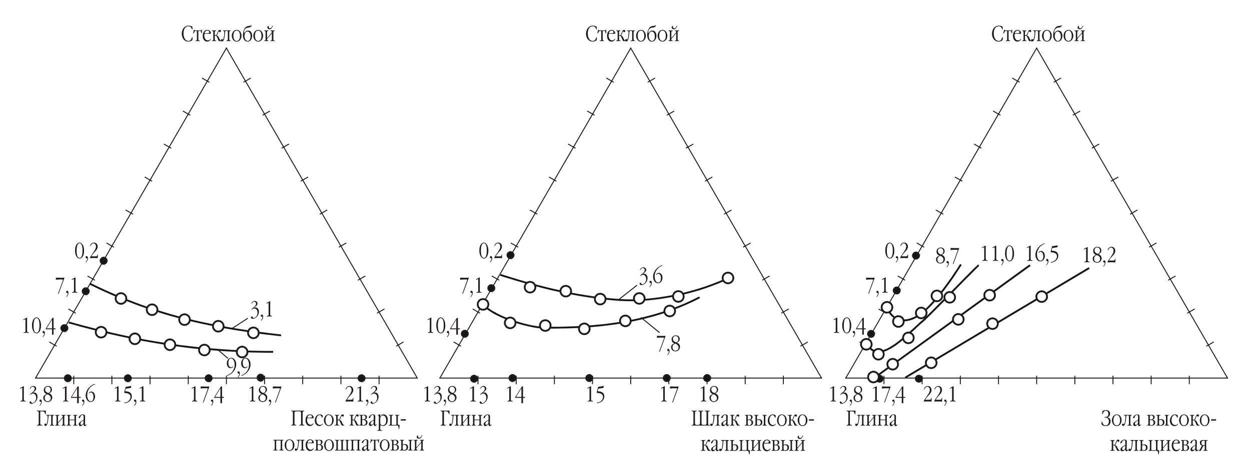


Рис. 1. Диаграммы изменения водопоглощения образцов после обжига при температуре 1100 °C в зависимости от соотношения компонентов в шихте

кальция вступать в реакцию с глинистым веществом [7] и растворяться в стеклофазе [5] объясняет наличие оптимума спекающего действия высококальциевых компонентов. Смещение же оптимумов в сторону больших значений при увеличении вводимого стеклобоя подтверждает это объяснение. А менее активное спекание масс с золами обуславливается меньшей их активностью по сравнению со шлаком и более крупным размером частиц.

Исходя из полученных зависимостей (рис. 1), спроектировали составы масс для определения свойств образцов из них. Содержание стеклобоя в массах составляло 20…25 % в связи с тем, что образцы из масс при таких его количествах хорошо спекаются (рис. 1). Выбранные количества других непластичных компонентов составляли 15 и 45 % как наиболее характерные с точки зрения определения влияния их содержания на свойства керамики.

Более низкой (1070 °C) температурой обжига характеризуются образцы из масс с кварц-полевошпатовым сорским песком (табл. 3). Причем с увеличением количества кварц-полевошпатового сорского песка в массах с 15 до 45 % при расходе стеклобоя 20 % спекание керамики улучшается и свойства повышаются. С увеличением в тех же пределах количества высококальциевой золы наблюдается заметное ухудшение спекания и снижение свойств образцов даже при увеличении расхода стеклобоя в массах с 20 до 25 %. Снижение свойств образцов из масс с увеличивающимся от 15 до 45 % количеством высококальциевого шлака при содержании стеклобоя в них 20 % незначительно.

В целом же образцы из масс выбранных составов после обжига при температурах 1070...1100 °C характеризуются высокой прочностью при сжатии (94...290 МПа), высокой морозостойкостью (24...50 циклов и более), отсутствием известковых включений и невысокими значениями усадки (0,1...5,8 %). Полученные свойства керамики позволяют предположить, что смеси глины с кварц-полевошпатовым сорским песком или с высококальциевым шлаком и с золой в количествах 15...45 % при содержании в них стеклобоя в количествах 20...25 % являются перспективными для формирования необходимых свойств твердой матрицы пористой керамики. Основанием для такого предположения послужили имеющиеся практические результаты [8]. Например, составы масс, обеспечивающие прочность при сжатии плотной керамики 200 МПа, обеспечивают получение пенокерамики с прочностью при сжатии 0,8...6 МПа при плотности ее 250...500 кг/м^3.

Таблица 2. Относительные интенсивности отражений максимальных рефлексов фаз на рентгенограммах обожженных при 1100 °C образцов

Состав композиций, % мас.	Относительные интенсивности максимальных рефлексов фаз						
	Кварца (4,22/2,27 Å)	Нефелина (4,15 Å)	Альбита (4,01 Å)	Анортита (3,18 Å)	Анортит, волластонита (2,94 Å)	Волластонита (2,55 Å)	Муллитоподобной фазы (2,68 Å)
Глина (100)	4/2	–	–	3	1	–	1,0
Глина (50) + стеклобой (50)	3/1	3	6	1	–	–	2,0
Глина (60) + песок (40)	3/1			4	0,5		1,5
Глина (60) + шлак (40)	3/1			2	2	1	1,3
Глина (65) + зола (35)	3/1			1	1	0,6	1,3
Глина (35) + стеклобой (25) + песок (40)	3/1	–	2	6	1,5	–	2,5
Глина (35) + стеклобой (25) + шлак (40)	3/1			2,5	6	4	2,0
Глина (35) + стеклобой (25) + зола (40)	2/0,5			1,5	2	1,5	2,0

Формирование пористой структуры керамики

Для поризации исходной сырьевой смеси применяли алюминиевую пудру, которая реагирует с гидроксидом кальция, образующимся при взаимодействии с водой свободного оксида кальция высококальциевой золы, по реакции:

$$3Ca(OH)_2 + 2Al + 6H_2O =$$
$$= 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O + 3H_2\uparrow .$$

Поскольку формирование пористой структуры керамики, как это видно из реакции, определяется количеством гидроксида кальция, а следовательно и количеством высококальциевой золы, количествами алюминиевой пудры и воды, исследовали влияние содержания этих компонентов в смесях на изменение усадки, плотности и прочности керамики из них. В качестве других компонентов смесей применяли вскрышные породы (20...25 %), высококальциевый шлак (15...50 %) и стеклобой (20...25 %) в количествах, обеспечивающих спекание керамики.

Содержание алюминиевой пудры в смесях изменяли от 0,1 до 1,3 %, как это вытекает из расчетных значений (табл. 4), необходимых для протекания реакции с гидроксидом кальция, образующимся при введении в смесь разных количеств высококальциевой золы.

Водотвердое отношение (В/Т) в смесях изменяли от 0,5 до 0,75. Экспериментально подобранные значения водотвердого отношения обеспечивают достаточное количество воды и для протекания реакции, и для обеспечения структурной прочности поризованных сырьевых смесей.

Изготовление пористых керамических материалов проводили путем тщательного перемешивания требуемых количеств высококальциевой золы с алюминиевой пудрой с последующим введением в полученную смесь других компонентов. Золу и алюминиевую пудру применяли как готовый компонент, другие компоненты мололи до остатка не более 5 % на сите № 0063. В полученную смесь вводили подогретую до 50...60 °С воду и смесь быстро перемешивали, после чего уже начинающую вспучиваться массу вливали в разборные металлические формы. Основная продолжительность газообразования составляла 7...10 мин, общая 17...20 мин. Распалубку образцов проводили через сутки. После предварительной сушки при температуре 105 °С в течение 5...7 ч, образцы обжигали при температурах 950...1120 °С с интервалом 50 °С в течение 5 ч и выдержкой 0,5 ч при конечной температуре.

С увеличением количества высококальциевой золы, алюминиевой пудры и воды степень поризации сырьевых смесей увеличивается (рис. 2). Вместе с тем керамика из более поризованных смесей характеризуется ее более высокой усадкой при обжиге и меньшей прочностью.

Протекание поризации сырьевых смесей и характер пористости керамики также обуславливаются количествами компонентов в смесях.

При минимальном (3...5 %) содержании высококальциевой золы и максимальном (25...30 %) содержании глины увеличивается способность смесей к коагуляции. В результате уже поризованная смесь с течением времени (2...3 ч) оседает, пористость ее снижается , а плотность после сушки увеличивается до 610 кг/м^3 против 240...270 кг/м^3 для сырьевых смесей с содержанием золы 15...45 % и глины 20 %. В процессе же обжига керамика из осевших масс быстро уплотняется и ее спекание приближается к спеканию непоризованных смесей.

Неблагоприятным протеканием поризации характеризуются смеси с водотвердым отношением выше 0,62 и содержанием алюминиевой пудры более 0,6 %.

При высоких значениях водотвердого отношения сырьевые смеси сильно разжижаются, вязкость их снижается и за счет уменьшения поверхностного натяжения межфазной жидкости на поверхности поризованных смесей образуются трещины, в результате чего формируется открытая пористость керамики с развитой поверхностью пор, которая, как известно [1], ухудшает теплоизоляционные свойства материалов.

Аналогично протекает формирование пористости при введении алюминиевой пудры выше 0,6 %. Дополнительно к трещинам поверхность поризованных смесей с высоким содержанием алюминиевой пудры покрывается блестящей пленкой.

Образование трещин и блестящей пленки на поверхности поризованных смсей с высоким (более 0,62 %) содержанием алюминиевой пудры объясняется следующим. Исследованием пудры под микроскопом обнаруживается ее неравномерный зерновой состав. Наряду с тончайшими реакционно активными частицами в пудре имеются частицы размером 0,1...0,5 мм значительно более низкой реакционной способности. С увеличением количества пудры в смесях увеличивается количество вносимых активных частиц, интенсифицирующих газовыделение до такой степени, что поверхностное натяжение межфазной жидкости становится недостаточным и на поверхности поризованных смесей образуются трещины. Вместе с тем при увеличении количества алюминиевой пудры в смесях увеличивается и количество крупных частиц запоздалого реагирования, дополнительно вызывающего нарушение структуры поризованных смесей в период их загустевания. Не вступающие в реакцию частицы алюминиевой пудры выносятся водой на поверхность, образуя блестящую пленку. Тем более заметную, чем больше пудры вводится в смесь.

Наиболее равномерная пористая структура керамики с мелкими изолироваными порами достигается при использовании смесей с содержанием 15...45 % высококальциевой золы при В/Т, равном 0,55...0,62 и содержании 0,6 % алюминиевой пудры.

Свойства пористой керамики

Исследованы свойства пористой керамики из сырьевых смесей наиболее благоприятных составов с точки зрения обеспечения свойств твердой матрицы и формирования мелких изолированных пор. Составы сырьевых смесей и свойства пористой керамики из них, изготовленной по описанной выше технологии, приведены в табл. 5, 6.

Таблица 3. Свойства плотноспеченных образцов керамики

Показатель	Массовое соотношение, % основных компонентов в составе					
	Каолиновая глина / стеклобой		Шлак / стеклобой		Зола / стеклобой	
	15/20	45/30	15/30	45/20	15/30	45/25
Температура обжига, °С	1070	1070	1100	1100	1100	1100
Усадка, %	2,1	6,1	1,1	0,7	0,4	0,1
Водопоглощение, %	5,8	4,5	6,3	8,1	12,8	18,6
Прочность при сжатии, МПа	210	270	290	230	118	84
Морозостойкость, циклы	>50	>50	>50	>50	31	24
Наличие высолов, выцветов	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет

Таблица 4. Расчетные количества алюминиевой пудры и воды, требуемые для протекания реакции, в зависимости от содержания высококальциевой золы в смесях

Количество золы в смеси, %	Количество CaO в смеси, %	Количество образовавшегося $Ca(OH)_2$	Количество требуемых, %	
			Al пудры	H_2O
5	0,45	0,59	0,14	0,29
10	0,9	1,19	0,28	0,58
15	1,35	1,78	0,43	0,87
30	2,7	3,56	0,86	1,73
45	4,05	5,35	1,3	2,6

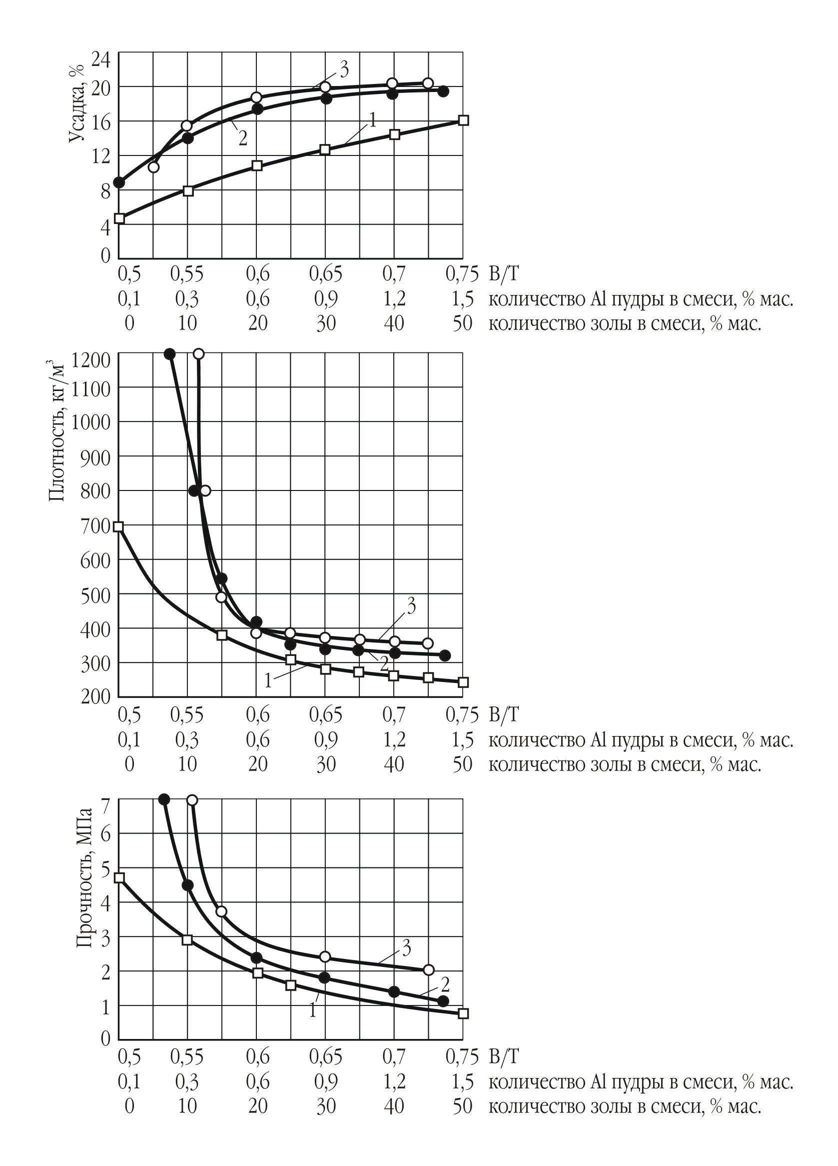


Рис. 2. Зависимость усадки, плотности и прочности пористой керамики, обожженной при температуре 1120 °С, в зависимости от В/Т (□), количества алюминиевой пудры (●) и высококальциевой золы (○) в смесях содержание неизменяющихся компонентов в смесях: 1 – 30% золы, 0,6 % пудры; 2 – 30 % золы, В/Т – 0,58 ; 3 – 0,6 % пудры, В/Т – 0,58

Таблица 5. Состав смесей для пористой керамики

Компонент	Массовое содержание, %					
	1	2	3	4	5	6
Глина	20	20	20	20	20	20
Песок кварц-полевошпатовый	45	30	15			
Шлак высококальциевый				45	30	15
Зола высококальциевая	15	30	45	15	30	45
Стеклобой	20	20	20	20	20	20
Пудра алюминиевая	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
В/Т	0,55	0,55	0,60	0,55	0,55	0,60

Таблица 6. Свойства пористой керамики

Показатель	Состав					
	1	2	3	4	5	6
Температура обжига, °С	1100	1100	1120	1100	1120	1120
Усадка общая, %	20,8	18,9	22,1	12,8	19,1	19,8
Плотность, кг/м³	530	480	510	320	430	410
Прочность при сжатии, МПа	2,1	1,7	2,8	1,3	3,1	2,37

Зависимости свойств пористой керамики от компонентного состава находятся в соответствии с аналогичными зависимостями, установленными для плотной керамики.

Температура обжига пористой керамики, также как и плотной, тем ниже, чем меньше содержание высококальциевой золы и выше содержание кварц-полевошпатового сорского песка в массах, из которых она изготавливается (табл. 5, 6). При одинаковой плотности, прочность керамики из смесей с высококальциевым шлаком больше прочности керамики из смесей с кварц-полевошпатовым сорским песком, что связано с фазовым составом пористой керамики.

На рентгенограммах образцов пористой керамики из смесей с высококальциевым шлаком отмечаются линии муллитоподобной фазы (d=2,68 Å, $I_{отн}$=1,5) и волластонита (d=2,94 Å, $I_{отн}$=3). На рентгенограммах образцов керамики из смесей с кварц-полевошпатовым сорским песком, вместо линий волластонита фиксируются линии анортита (d=3,18 Å, $I_{отн}$=2). Формирование волластонита в виде игольчатых кристаллов армирует межпоровые перегородки и обеспечивает керамике из смесей с высококальциевым шлаком более высокую прочность.

При плотности пористой керамики 320...530 кг/м³, прочность ее составляет 1,3...3,1 МПа. Выпускаемый в настоящее время пенодиатомитовый кирпич для гражданского и промышленного строительства при плотности 350...500 кг/м³ имеет более низкую прочность – 0,8...1,2 МПа [9]. Разработанные же составы пористой керамики в соответствии с требованиями стандартов относятся к группе теплоизоляционных ($R_{сж}$ < 2,5 МПа) и конструктивно-теплоизоляционным ($R_{сж}$ > 2,5 МПа).

Полученными значениями свойств разработанных керамических материалов подтверждается предварительный вывод о том, что свойства плотной керамики можно использовать в качестве критерия формирования свойств пористой керамики. Так для получения пористой керамики с прочностью более 1,0 МПа прочность плотной керамики должна быть не менее 80 МПа.

Заключение

Получение пористой строительной керамики по технологии поризации сырьевых смесей и последующего закрепления пористой структуры обжигом обеспечивается путем подбора компонентного состава смесей. Формирование пористой структуры керамики и ее свойств обуславливается сложными физико-химическими процессами, в протекании которых большое значение имеет как вид компонента, так и его количество. В результате учета положительного и отрицательного влияния компонентов на формирование структуры и свойств пористой керамики найдены их оптимальные количества, обеспечивающие получение пористых керамических материалов с изолированными порами, плотность которых после обжига при температуре 1100...1120 °С составляет 350...550 кг/м³, предел прочности при сжатии 1,3...3,1 МПа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рыбьев И.А. Строительное материаловедение – М.: Высшая школа, 2003. – 701 с.
2. Козырев В.В. Полевошпатовое сырье для керамической промышленности // Промышленность строительных материалов. Сер. 5. Керамическая промышленность. Обзорная информация – М.: ВНИИ ЭСМ, 1988. – Вып. 1. – С. 1–68.
3. Новая технология строительной керамики / Под ред. В.И. Добужинского. – М.: Стройиздат, 1997. – 228 с.
4. Шильцина А.Д., Селиванов В.М. Строительная керамика на основе глин и непластичного природного и техногенного сырья Хакасии // Промышленность строительных материалов. Сер. 5. Керамическая промышленность. Аналитический обзор. – М.: ВНИИ ЭСМ – 2002. – Вып. 1–2. – 75 с.
5. Химическая технология керамики и огнеупоров / Под ред. П.П. Будникова. – М.: Стройиздат, 1972. – 552 с.
6. Шильцина А.Д., Верещагин В.И. Влияние шлака ТЭЦ на спекание, фазовый состав и свойства керамики // Известия вузов. Строительство. – 1999. – № 10. – С. 38–41.
7. Шильцина А.Д., Селиванов В.М. Стеновые керамические материалы с использованием высококальциевых зол Канско-Ачинских углей // Известия вузов. Строительство.

– 1997. – № 11. – С. 52–55.
8. Павлов В.Ф. Способ вовлечения в производство строительных материалов промышленных отходов // Строительные материалы. – 2003. – № 8. – С. 28–30.
9. Ананьев А.И., Можаев В.П., Никифоров Е.А., Елагин В.П. Теплотехнические свойства и морозостойкость теплоизоляционного пенодиатомитового кирпича в наружных стенах зданий // Строительные материалы. – 2003. – № 7. – С. 14–16.

УДК 621.762